

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-052976

(43)Date of publication of application : 07.03.1991

---

(51)Int.Cl.

C09D175/04  
// C08G 18/62

---

(21)Application number : 01-187083

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 19.07.1989

(72)Inventor : TANAKA HIROO

OOKA MASATAKA

YOSHIDA SADANORI

OKADA KATSUHIKO

---

## (54) RESIN COMPOSITION FOR COATING

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, containing a specific hydroxyl group-containing fluorinated copolymer, specific vinyl copolymer without containing fluorine and polyisocyanate compound, excellent in weather and fouling resistance, gloss and processability and useful for coating metal plates for bending, etc.

CONSTITUTION: The objective composition obtained by blending (A) a hydroxyl group-containing fluorinated copolymer with 5-50wt.% fluorine content with (B) a hydroxyl group-containing vinyl copolymer without containing fluorine composed of 81-98wt.% alkyl acrylate and/or alkyl methacrylate having a 2-4C alkyl group, 2-19wt.% hydroxyl group-containing vinyl monomer and 0-17wt.% other copolymerizable monomers at (30-95)/(70-5) weight ratio (A/B) and (C) a polyisocyanate compound at 0.8-100 equiv. ratio (-OH/-NCO).

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-52976

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月7日

C 09 D 175/04  
// C 08 G 18/62PHR  
NEN7602-4J  
7602-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 塗料用樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-187083

⑰ 出 願 平1(1989)7月19日

⑱ 発 明 者 田 中 博 夫 大阪府岸和田市天神山町2-10-10  
 ⑱ 発 明 者 大 岡 正 隆 大阪府堺市出島町2-7-46  
 ⑱ 発 明 者 吉 田 貞 徳 大阪府泉大津市西港町13-13-408  
 ⑱ 発 明 者 岡 田 勝 彦 大阪府泉大津市東助松町3-3-31  
 ⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 株式会社  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. ふっ素含有率が5～50重量%なる水酸基含有含ふっ素共重合体(A)と、炭素数が2～4なるアルキル基をもったアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルの81～98重量%と、水酸基含有ビニルモノマーの19～2重量%と、その他の共重合性モノマーの0～17重量%とを共重合させて得られる水酸基含有含ふっ素不含有のビニル共重合体(B)との、上記共重合体(A)と上記共重合体(B)との重量混合比:(A)/(B) = 30～95/70～5なる混合物に、-OH/-NCO = 0.8～1.00なる当量比で、ポリイソシアネート化合物(C)を配合せしめて成る、塗料用樹脂組成物。

2. 前記した炭素数が2～4なるアルキル基をもったアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルが、エチルメタ

クリレートの5～80重量%と、このエチルメタクリレートを除いた、炭素数が2～4なるアルキル基をもったアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルの95～20重量%とからなるものである、請求項1に記載の塗料用樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規にして有用なる塗料用樹脂組成物に関する。

さらに詳細には、本発明は特定の水酸基含有含ふっ素共重合体と、特定のふっ素不含有のビニル共重合体と、ポリイソシアネート化合物とを必須の成分として含んで成る、とりわけ、折り曲げ加工が可能な金属板などへの塗装に有用なる塗料として利用しうる、極めてすぐれた耐候性を有し、しかも、光沢、加工性ならびに耐汚染性などにすぐれた塗料用樹脂組成物に関する。

(従来技術)

従来、鋼材などを成形したり、組立てしたりす

る、いわゆる加工に先立って、予め塗装を済ませた塗装金属材料は、とかく、金属素材を加工したのちに塗装するという方法に比較して、経済性、省力化または脱公害などの面で有利である処から、屋根材、外壁材あるいはダクトシャッターなどの各種建材用を中心に、広く利用されている。

近年は、この種の塗装金属素材に対し、長期に亘る耐候性への要求が高まってきている。

その点、こうした要求に対して、これまでに、ポリふっ化ビニリデンをバインダーとする塗料が用いられてきているが、かかる塗料はそれ自体、耐候性や可撓性などこそ満足しうるものの、塗膜の形成にさいしては、高温で数分間以上の加熱が必要である処から、塗装生産性にも劣ること、さらには、塗膜の光沢が不十分である処から、美粧仕上げを行なうことすら困難であることなど、種種の問題点を有している。

〔発明が解決しようとする課題〕

したがって、本発明の目的とする処は、上述した如き従来技術における種々の問題点を悉く解消

し、耐候性に極めてすぐれ、かつ、光沢および可撓性にもすぐれる塗料用樹脂組成物を提供しようとするにある。

本発明の更なる目的は、以下に記述される処からも知り得よう。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者らは上述した如き本発明の目的に沿って鋭意検討を重ねた結果、特定の水酸基含有含ふっ素共重合体と特定の水酸基含有ふっ素不含のビニル共重合体とポリイソシアネート化合物とを必須の成分として含んで成る塗料樹脂組成物を用いた処、光沢および耐候性は勿論のこと、加工性および耐汚染性などにもすぐれた塗料物が得られることを見出すに及んで、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は必須の成分として、ふっ素含有率が5～50重量%なる特定の水酸基含有含ふっ素共重合体(A)と、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>なるアルキル基をもった(メタ)アクリル酸アルキルエステルの81～98重量%と、水酸基含有ビニルモノマー

の19～2重量%と、その他の共重合可能なモノマーの0～17重量%とを共重合させて得られる水酸基含有ふっ素不含のビニル共重合体(B)との特定比率になる混合物に、特定の割合でポリイソシアネート化合物(C)を配合させて成る形の塗料用樹脂組成物を提供しようとするものである。

ここにおいて、まず、上記した水酸基含有含ふっ素共重合体(A)としては、含ふっ素ビニルモノマー(a-1)〔以下、フルオロオレフィン(a-1)と略称する。〕および水酸基含有ビニルモノマー(a-2)とを必須のモノマー成分とし、必要により、これらのフルオロオレフィン(a-1)および水酸基含有ビニルモノマー(a-2)と共重合可能な他のモノマー(a-3)との共重合体のうち、とくに、ふっ素含有率が5～50重量%なる共重合体の使用が望ましいものであり、そのうち、フルオロオレフィン(a-1)として特に代表的なもののみを例示するに止めれば、ふっ化ビニル、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、プロモトリフルオロ

エチレン、ペンタフルオロプロピレンもしくはヘキサフルオロプロピレンの如き、ふっ素含有α-オレフィン類；またはトリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテルもしくはヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテルの如き、パーフルオロアルキル・パーフルオロビニルエーテルなどの、主鎖にふっ素原子を有する化合物であるが、就中、ふっ化ビニル、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、またはアルキル基の炭素数が1～18なるパーフルオロアルキル・トリフルオロビニルエーテルの使用が特に望ましい。

これら上掲のフルオロオレフィンは単独使用でも、2種以上の併用でもよいことは勿論である。

前記水酸基含有ビニルモノマー(a-2)として代表的なものには、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロ

キシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテルもしくは6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルの如き、水酸基含有ビニルエーテル類；これら上掲の各種ビニルエーテルと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加反応生成物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アリルエーテル、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アリルエーテル、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アリルエーテル、4-ヒドロキシブチル（メタ）アリルエーテル、3-ヒドロキシブチル（メタ）アリルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル（メタ）アリルエーテル、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アリルエーテルもしくは6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アリルエーテルの如き、水酸基含有アリルエーテル類；またはこれら上掲の各種アリルエーテルと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加反応生成物などがある。

また、これら上掲のフルオロオレフィンと共重合可能な他のモノマー（a-3）として代表的なも

のには、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテルもしくはフェニルエチルビニルエーテルの如きアルキルビニルエーテルないしは置換アルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルもしくはメチルシクロヘキシルビニルエーテルの如きシクロアルキルビニルエーテル類；ビニル-2,2-ジメチルプロパノエート、ビニル-2,2-ジメチルブタノエート、ビニル-2,2-ジメチルペンタノエート、ビニル-2,2-ジメチルヘキサノエート、ビニル-2-エチル-2-メチルブタノエート、ビニル-2-エチル-2-メチルペンタノエート、ビニル-3-クロロ

-2,2-ジメチルプロパノエート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、C<sub>14</sub>の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、C<sub>16</sub>の分岐脂肪族カルボン酸ビニル、C<sub>18</sub>の分岐脂肪族カルボン酸ビニルもしくはステアリン酸ビニルの如き脂肪族カルボン酸ビニル；シクロヘキサノカルボン酸ビニル、メチルシクロヘキサノカルボン酸ビニル、安息香酸ビニルもしくは

*p*-*tert*-ブチル安息香酸ビニルの如き、環状構造を有するカルボン酸のビニルエステル類；エチレン、プロピレンもしくはブテン-1の如き $\alpha$ -オレフィン類；塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如き、フルオロオレフィンを除く各種ハロゲン化オレフィン類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートもしくはシクロヘキシルアクリレートの如きアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタク

リレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートもしくはベンジルメタクリレートの如きメタクリル酸エステル類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアプロポキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、メチルジメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、メチルジエトキシシリルプロピルビニルエーテル、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランもしくは $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランの如き、加水分解性シリル基を含有する単量体；*N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、*N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、*N*-

ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドもしくはN-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの如き、アミノ基含有アミド系不飽和単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートもしくはジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートの如き、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類；tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、tert-ブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、ピロリジニルエチル(メタ)アクリレートもしくはピベリジニルエチル(メタ)アクリレートの如きアミノ基含有単量体；または(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸の如きカルボキシル基含有単量体などがある。

これらの共重合性単量体のうち、当該共重合体(A)成分の重合収率を高めるという観点や、当該共重合体(A)成分の有機溶剤に対する溶解性を高めるといった観点などからは、アルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類および

カルボン酸ビニルエステル類の使用が望ましい。

前掲されたフルオロオレフィンとこれらと共重合可能な他の単量体とから当該共重合体(A)を調製するにさいしては、ふっ素含有率が5～50重量%、好ましくは10～30重量%なる範囲内に入るように管理されるべきである。

5重量%未満である場合には、得られる塗膜の耐候性が低下するようになるし、一方、50重量%を超える場合には、当該共重合体(A)の有機溶剤に対する溶解性が低下するようになるので、いずれも好ましくない。

また、当該水酸基含有含ふっ素共重合体(A)を調製するにさいしては、水酸基含有ビニルモノマー(a-2)を、当該共重合体(A)が、一分子中に平均して少なくとも2個の水酸基を含有するのに必要な量となるような範囲内で用いるべきであり、そうした使用量としては2～19重量%、好ましくは、5～19重量%なる範囲内が適切である。

何しろ、かかる水酸基含有ビニルモノマー(a-2)の使用量が2重量%未満の場合には、塗

膜の耐溶剤性や耐久性などが低下するようになるし、一方、上記範囲を超える場合には、塗膜の可撓性などが低下するようになるので、いずれも好ましくない。

前掲された共重合可能なモノマー(a-3)は、共重合性、塗装作業性、そして耐候性の如き塗膜性能などの観点から、モノマーの種類および使用量を、適宜、決定すればよい。

而して、本発明の塗料用樹脂組成物の必須構成成分の一つである当該含ふっ素共重合体(A)を調製するには、溶液(加圧)重合、塊状重合または懸濁重合などの公知のいずれかの方法に従うこともできるが、就中、溶液重合法によるのが最も簡便である。

そのさいに用いられるラジカル重合開始剤としては、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、メチルエチルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジ-tert-ブチ

ルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシアセテートもしくはtert-ブチルパーオキシビバレーートの如きパーオキシド類；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如きアゾ系化合物などが代表的なものとして挙げられる。

また、かかる重合時に用いられる溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサノール、n-ヘキサノールもしくはオクタンの如き炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルもしくはエチレングリコールモノエチレンエーテルアセテートの如きエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンもしくはシクロヘキサノールの如きケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドもしくはN-メチルピロリドンの如きアミド系；またはメタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールもしくはエチレングリコールモノアルキルエーテルの如

きアルコール系溶剤、あるいは、これらの混合物などが代表的なものとして挙げられる。

また、重合にさいして、ラウリルメルカブタン、2-メルカプトエタノールまたは $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどの連鎖移動剤も使用することができる。

当該水酸基含有含ふ素共重合体(A)の重量平均分子量としては、7,000～300,000なる範囲内が適切であって、7,000未満である場合には、どうしても、塗膜の耐久性が低下するようになるし、一方、300,000を超えて余りに大きくなると、どうしても、塗装作業性が悪くなり易くなり、余り実用的ではなくなるので、いずれも好ましくない。

次いで、前記した水酸基含有ふ素不含のビニル共重合体(B)としては、たとえば、特定の(メタ)アクリル酸アルキルエステルと水酸基含有ビニルモノマーとを必須の成分として含んだものの使用が特に望ましい。

とりわけ、炭素数が2～4なるアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキ

ルエステル(以下、(メタ)アクリル酸エステル(b-1)と略称する。)と水酸基含有ビニルモノマー(b-2)とを必須の成分として用い、さらに、任意の成分として、その他の共重合可能なモノマー(b-3)をも用いて得られる共重合体の使用が望ましい。

そのうち、炭素数が2～4なる(メタ)アクリル酸エステル(b-1)としては、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレートもしくはtert-ブチルアクリレート、またはエチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレートもしくはtert-ブチルメタクリレートなどが代表的なものであり、就中、エチルメタクリレートの使用が最も望ましい。

かかる(メタ)アクリル酸エステル(b-1)の使用量としては、81～98重量%なる範囲内、好ましくは、81～95重量%なる範囲内が適切

である。

81重量%未満である場合には、どうしても、耐汚染性が低下するようになるし、一方、98重量%を超える場合には、どうしても、耐候性が低下するようになるので、いずれの場合も好ましくない。

かかる(メタ)アクリル酸エステル(b-1)のうちにあって、エチルメタクリレートの使用量として、5～80重量%なる範囲内を確保することが望ましい。

このエチルメタクリレートの使用量が5重量%未満である場合には、どうしても、耐汚染性が低下するようになるし、一方、80重量%を超える場合には、加工性が低下するようになるので、いずれも好ましくない。

水酸基含有ビニルモノマー(b-2)として特に代表的なもののみを例示するに止めれば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒド

ロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチル-モノブチルフマレートまたは、ポリエチレングリコール-もしくはポリプロピレングリコール-モノ(メタ)アクリレート、あるいは「ブラクセル FAもしくはFMモノマー」(ダイセル化学(株)製の、カプロラクトン付加モノマー)の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類、さらには、これらと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物などである。

かかる水酸基含有ビニルモノマー(b-2)の使用量としては、2～19重量%なる範囲内が、好ましくは、5～19重量%なる範囲内が適切である。

2重量%未満の場合には、どうしても、耐汚染性が低下するようになるし、一方、19重量%を

超える場合には、どうしても、加工性が低下するようになるので、いずれの場合も好ましくない。

さらに、前記した共重合可能な他のモノマー (b-3) としては、勿論、上掲された如き、それぞれの (メタ) アクリル酸エステル (b-1) および水酸基含有ビニルモノマー (b-2) と共重合可能なモノマーであれば、いずれも用いることができるが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するに止めれば、メチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、アルコキシアルキル (メタ) アクリレートもしくはジプロモプロピル (メタ) アクリレートの如き、前掲 (メタ) アクリルエステル (b-1) を除いた各種 (メタ) アクリレート類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き芳香族ビニルモノマー類；グリシジル (メタ) アクリレート、( $\beta$ -メチル) グリシジル (メタ) アクリレートもし

くは (メタ) アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー類；フマル酸もしくはイタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸と1価アルコールとのジエステル類；(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸さらに2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルもしくは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの如き水酸基含有モノマーとマレイン酸、こはく酸、フタル酸もしくはヘキサヒドロフタル酸の如きポリカルボン酸の無水物との付加物などの酸基含有モノマー類；無水マレイン酸、無水イタコン酸もしくは無水トリメチル酸のビニルエステルなどの酸無水物基含有モノマー類；または (メタ) アクリロニトリル、塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンなどのフルオロオレフィン以外のオレフィン類；ビニルトリメトキシシラン、ビ

ニルトリエトキシシラン、ビニルトリアプロポキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、メチルジメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、メチルジメトキシシリルプロピルビニルエーテル、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランもしくは $\gamma$ - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどの加水分解性シリル基を含有するビニルモノマー類；N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドもしくはN-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドの如きアミノ基含有アミド系不飽和モノマー；

ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレートもしくはジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートの如きジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート類；tert-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、tert-ブチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、アジリジニルエチル (メタ) アクリレート、ピロリジニルエチル (メタ) アクリレートもしくはピペリジニルエチル (メタ) アクリレートの如きアミノ基含有モノマー；または (メタ) アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸の如きカルボキシ基含有モノマー類などである。

かかる共重合可能な他のモノマー (b-3) の使用量としては、0~17重量%なる範囲内が適当である。

前述された (メタ) アクリル酸エステル (b-1) と水酸基含有ビニルモノマー (b-2) との総量 (100重量%) に対して17重量%を超えて余り多量に用いる場合には、何しろ、当該水酸基含有ふっ素不含有ビニル共重合体(B)を調製するには、

公知慣用の共重合反応法が採用できるが、溶液重合法、就中、溶液ラジカル重合方法によるのが、最も簡便である。

そのさいに用いられるラジカル重合開始剤としては、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、メチルエチルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシシアセテートもしくはtert-ブチルパーオキシピバレートの如きパーオキシド類；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如きアゾ系化合物などが代表的なものである。

また、かかる重合時に用いられる溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンもしくはn-オクタンの如き炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルもしくはエチ

レングリコールモノエチルエーテルアセテートの如きエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンもしくはシクロヘキサノンの如きケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドもしくはN-メチルピロリドンの如きアミド系；またはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールもしくはエチレングリコールモノアルキルエーテルの如きアルコール系のものが代表的なものである。

当該水酸基含有ふっ素不含ビニル共重合体(B)の重量平均分子量としては、7,000 ~ 300,000なる範囲内が適切であり、これより小さい分子量のものの場合には、どうしても、耐久性が低下するようになるし、一方、300,000を超える場合には、どうしても、塗装作業性が悪くなるので、いずれの場合も好ましくない。

かくして、炭素数が2~4なるアルキル基をもったアクリル酸アルキルエステルおよび/または

メタクリル酸アルキルエステル(b-1)の81~98重量%と、19~2重量%の水酸基含有ビニルモノマー(b-2)と、0~17重量%の共重合可能な他のモノマー(b-3)との共重合体(B)、とりわけ、重量平均分子量が7,000 ~ 300,000なる共重合体(B)を用いることによって、すぐれた耐候性、光沢、加工性ならびに耐汚染性などをもった塗料用樹脂組成物が得られる。

而して、水酸基含有ふっ素共重合体(A)と水酸基含有ふっ素不含のビニル共重合体(B)との両必須成分の混合比としては、(A)/(B) = 30 ~ 95 / 70 ~ 5 (重量比)なる範囲内が、好ましくは、30 ~ 80 / 70 ~ 20 (同上)なる範囲内が適切である。

(A)成分の混合量がこれより少ない場合には、どうしても、耐候性が低下するようになるし、一方、これを超えて余りに多量に用いられる場合には、どうしても、耐汚染性が低下するようになるので、いずれも好ましくない。

次いで、前記したポリイソシアネート化合物(C)

として特に代表的なもののみを例示するに止めれば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート；またはイソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4-ないしは-2,6-ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)もしくは1,3-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート；あるいはこれらの各ジイソシアネート類と多価アルコールもしくは低分子量の水酸基含有重合体などとの付加物(アダクト体)、上掲した如きジイソシアネート類と水、ビュレット化剤との反応物(ビュレット体)、上掲した如きジイソシアネート類の三量体(イソシアヌレート体)、またはポリエステルポリオールおよび/またはポリカプロラクトンポリオールと上掲された如き各種のジイソシアネートとの付加反応生成物などであり、さらには、以上に掲げられた各種のポリイソシアネート類をメチルエチル



ケトオキシムやカプロラクタムなどの公知のブロック化剤でブロック化せしめたものなどである。

そして、当該ポリイソシアネート化合物(C)の配合量としては、それぞれ、前述した水酸基含有含ふっ素共重合体(A)および水酸基含有ふっ素不含のビニル共重合体(B)中の水酸基と、当該化合物(C)のイソシアネート基との当量比： $-OH/-NCO=0.8\sim100$ なる範囲内が、好ましくは、 $1.0\sim80$ なる範囲内が適切である。

当該ポリイソシアネート(C)の配合量がこれよりも少ない場合には、耐汚染性などが低下するようになるし、一方、これよりも多い場合には、どうしても、加工性や耐候性などが低下するようになるので、いずれの場合も好ましくない。

なお、本発明の塗料用樹脂組成物を用いて、たとえば塗料を調製するにさいしては、必要に応じて、公知慣用の硬化触媒を使用することが好ましい。

硬化触媒として特に代表的なものには、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジ

ブチル錫もしくはナフテン酸コバルトの如き各種有機金属化合物、または1,4-ジアザビシクロ(2.2.2)-オクタンもしくは1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)-ウンデセン-7の如き各種アミン化合物を挙げることができる。

かくして得られる本発明組成物は、通常、顔料を加えて使用されるが、無論、着色剤成分を何ら用いなくとも差し支えない。

かかる顔料として代表的なものには、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、鉄黒、銅クロムブラック、銅・鉄・マンガンブラック、黄鉛、カドミウムイエロー、オーカー、チタンイエロー、ジンクロメート、弁柄、亜鉛・鉄ブラウン、カドミウムレッド、クロムバーミリオン、マンガンバイオレット、紺青、群青、コバルトブルー、クロムグリーン、酸化クロムグリーン、チタン・コバルト・ニッケル・亜鉛グリーン、ビリジアン、コバルトグリーン、エメラルドグリーン、カオリン、ベントナイト、シリカホワイト、アルミナホワイト、石膏、白亜、沈降性硫酸バリウム、沈降

性炭酸カルシウムもしくはバライトの如き無機系の顔料； $\beta$ -ナフトール系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系、ナフトールAS系、ピラズロン系、アセト酢酸アニリド系、アセト酢酸エステル系、フクロシアニン系、アントラキノン系、インジゴ系、ベリレン系、ベリノン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、金属錯塩系、フルオルビン系もしくはキノフタロン系の如き有機系顔料；真鍮粉末、銀粉末、金粉末、アルミニウム粉末もしくは銅粉末の如き金属粉末；または鱗片状雲母に酸化チタン処理を施したものなどがある。

本発明組成物には、さらに必要に応じて、各種の樹脂類および溶剤類をはじめ、流動調整剤、色分け防止剤、艶消し剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤またはシランカップリング剤などの公知慣用の各種の添加剤を加えることができるのは勿論である。

かかる添加剤成分のうち、上記樹脂類として代表的なものには、ニトロセルロース、セルロース

アセテートブチレートの如き繊維素系樹脂；塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、オイルフルーアルキド樹脂またはエポキシ樹脂などがある。

さらに、溶剤類としては、既に、溶剤可溶型フルオロオレフィン共重合体(A)またはビニル共重合体(B)を調製するさいの溶剤として掲げられているようなもの、およびそれらの混合物が用いられる。

そして、本発明の塗料用樹脂組成物はスプレー塗装、刷毛塗り、ロールコーターまたは含浸塗装などの公知慣用の方法により、たとえば、金属、木材、無機質基材またはプラスチックの如き各種素材あるいは加工品に塗布され、常温から約300℃までの温度範囲で、数十秒間から数日間のあいだ乾燥を行なうことによって、すぐれた性能を有する硬化塗膜を形成することができるものである。

(発明の効果)

本発明の塗料用樹脂組成物は、可撓性ならびに

耐候性などをはじめ、光沢、加工性ならびに耐汚染性などの諸性能にもすぐれるものであり、したがって、本発明組成物は、とりわけ、折り曲げ加工が可能な金属板などへの塗装に極めて有用なものである。

しかも、本発明組成物は全体的、総合的な耐久性にもすぐれるものである処から、屋外用としても、プレコートメタル (PCM) 用としても利用できるものである。

#### (実施例)

次に、本発明を参考例、実施例、応用例および比較応用例により具体的に説明するが、以下において、部および％は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

#### 参考例 1 (水酸基含有含ふっ素共重合体(A)の調製例)

窒素で十分に置換された 2 L のステンレス製オートクレーブ中に、「ベオバ 9」(オランダ国シエル社製の、C<sub>9</sub>なる分岐状脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル) の 200 部、4-ヒドロキシ

クロトリフルオロエチレン 500 部

のように変更した以外は、参考例 1 と同様に、N V が 68% になった処で、室温まで冷却してキシレンの 60 部を加え、N V が 55% で、ふっ素含有率が 24% で、かつ、重量平均分子量が 31,000 なる目的共重合体(A)の溶液を得た。以下、これを共重合体 (A-2) と略記する。

#### 参考例 3 (水酸基含有ふっ素不含有のビニル共重合体(B)の調製例)

攪拌機、温度計および窒素ガス導入管を備えた四ツ口フラスコに、キシレンの 700 部、酢酸-n-ブチルの 300 部を仕込んで 80℃ に昇温し、同温度でエチルメタクリレートの 700 部、n-ブチルアクリレートの 150 部、β-ヒドロキシエチルメタクリレートの 150 部、tert-ブチルパーオキシオクトエートの 20 部およびアゾビスイソブチロニトリルの 10 部からなる混合物を、4 時間かけて滴下し、滴下終了後も、同温度に約 15 時間のあいだ保持して反応を続行させ、N V が 50% なる目的共重合体(B)の溶液を得た。以下、

チルビニルエーテルの 150 部、エチルビニルエーテルの 150 部、酢酸-n-ブチルの 430 部、アゾビスイソブチロニトリルの 10 部、tert-ブチルパーオキシオクトエートの 10 部および 1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンの 3 部を仕込んで、さらに、液化採取したクロロトリフルオロエチレンの 500 部を圧入し、攪拌しながら、60℃ で 15 時間のあいだ反応させて、不揮発分 (N V) が 67% になった処で、室温まで冷却し、キシレンの 318 部を加えて、N V が 55% で、ふっ素含有率が 24% で、かつ、重量平均分子量が 30,000 なる目的共重合体(A)の溶液を得た。以下、これを共重合体 (A-1) と略記する。

#### 参考例 2 (同上)

モノマーの組成を、

p-tert-ブチル安息香酸ビニル	100 部
シクロヘキシルビニルエーテル	150 部
4-ヒドロキシブチルビニルエーテル	100 部
エチルビニルエーテル	150 部
および	

これを共重合体 (B-1) と略記する。

#### 参考例 4 (同上)

モノマーの組成を、

エチルメタクリレート	650 部
2-エチルヘキシルメタクリレート	70 部
n-ブチルメタクリレート	180 部
および	

β-ヒドロキシエチルメタクリレート 100 部

のように変更した以外は、参考例 3 と同様に、N V が 50% なる目的共重合体(B)の溶液を得た。以下、これを共重合体 (B-2) と略記する。

#### 実施例 1

参考例 1 で得られた共重合体 (A-1) の 100 部と、参考例 3 で得られた共重合体 (B-2) の 80 部と、「バーノック DN-980」(大日本インキ化学工業株式会社の末端イソシアネート基含有ポリマー) の 30 部とを混合し、すなわち、-OH/-NCO = 1/1 (当量比) となるように混合し、さらに、「チヌビン 900」(スイス国チバ・ガイギー社製の紫外線吸収剤) の 2 部お

よび「サノール S-765」(三共興製の光安定剤)の2部をも混合せしめて、クリアー塗料を得た。

#### 実施例 2

参考例 4 で得られた共重合体 (B-2) の 100 部と、「タイペーク CR-93」(石原産業製製のルチル型酸化チタン)の100部との混合物を、サンドミルで、1時間かけて顔料分散化を行った。

次いで、ここへ参考例 2 で得られた共重合体 (A-2) の 100 部、「バーノック B7-887」(大日本インキ化学工業製製のポリイソシアネート化合物)の36部、およびジ-n-ブチル錫ジラウレート0.5部を混合し、すなわち、 $\text{-OH} / \text{-NCO} = 1.25 / 1$  (当量比)となるように混合せしめて、白色塗料を得られた。

#### 応用例 1

実施例 1 で得られたクリアー塗料を「ソルベッソ 100」(アメリカ国エクソン社製の石油系溶剤)で希釈し、予め市販のポリエステル-メラミン系統付塗膜が施されている、厚さが 0.3 mm なる

プレコート亜鉛鋼板の上に、ロールコーターにて、乾燥膜厚が 10 ミクロンとなるように塗装し、80℃で30分間の強制乾燥を行なった。

#### 応用例 2

実施例 2 で得られた白色塗料を「ソルベッソ 150」(同上)で希釈し、予めエポキシ系プライマーの施されている、0.3 mm 厚の亜鉛鋼板上に、ロールコーターにて、乾燥膜厚が 10 ミクロンとなるように塗装し、220℃で30秒間の焼付を行なった。

以上の各応用例で得られた塗装鋼板のそれぞれの塗膜について諸性能の評価を行なった。それらの結果は、まとめて、第 1 表に示されている通りである。

なお、比較のために、比較応用例 1 としては、市販のふっ化ビニリデン系塗膜が施されているプレコート亜鉛鋼板それ自体を用い、比較応用例 2 としては、応用例 1 で用いた、市販のポリエステル-メラミン系統付塗膜が施されているプレコート亜鉛鋼板それ自体を用いた場合についても、同表に併記している。

このように、本願発明の塗料用樹脂組成物は、ふっ化ビニリデン系塗料などの従来型塗料に比して、とりわけ、加工性、耐汚染性、耐候性ならびに光沢などのバランスが良くとれているものであることが知れよう。

代理人 弁理士 高橋 勝利

第 1 表

	応用例 1	応用例 2	比較応用例 1	比較応用例 2
光沢値 (60° 鏡面反射率: %)	85	83	40	85
加工性 (耐折り曲げ性) *	異状なし	◎	異状なし	◎
耐汚染性 **	◎	◎	○	△
耐候性 ***	95	92	93	10

\* 折り曲げ部の「割れ」や「割れ」などを、目視により総合的に判定した

(条件: 3T-180°)

\*\* 宮崎市郊外における、南向き 45°での、1年間の屋外曝露を行ってから、水洗したのちの塗面の汚れの状況を目視により判定した。

評価判定基準: ◎...優秀 ○...良好 △...やや不良 ×...不良

\*\*\* スガ試験機製の促進耐候性試験器 (光コントロール・デュ-パネル) を使用

しての、2,000 時間後の光沢保持率 (%) を以て表示した。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成9年(1997)4月28日

【公開番号】特開平3-52976  
 【公開日】平成3年(1991)3月7日  
 【年通号数】公開特許公報3-530  
 【出願番号】特願平1-187083  
 【国際特許分類第6版】

C09D 175/04 PHR  
 // C08G 18/62 NEN

【FI】

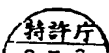
C09D 175/04 PHR 8620-4J  
 C08G 18/62 NEN 8620-4J

## 手続補正書

平成8年7月3日

特許庁長官 清川 佑二 殿

1. 事件の表示  
平成1年特許願第187083号
2. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
〒174 東京都板橋区板下三丁目35番58号  
(288) 大日本インキ化学工業株式会社  
代表者 高橋 武光
3. 代理人  
〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号  
大日本インキ化学工業株式会社内  
電話 東京 (03) 5203-7759  
(8876) 弁護士 高橋 勝利
4. 補正の対象  
明細書の「発明の詳細な説明」の欄



## 5. 補正の内容

(1) 明細書の第6頁、16行目より第7頁、18行目にかけての記載を、次のように訂正する。

「前記した水酸基含有ビニルモノマー(a-2)として特に代表的なもののみを例示することとすれば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテルもしくは6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルの如き、各種の水酸基含有ビニルエーテル類などをはじめ、さらには、上記した各種のビニルエーテル類と、ε-カプロラクトンとの付加反応生成物；あるいは2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルエーテル、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルエーテル、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルエーテル、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルエーテル、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル(メタ)アクリルエーテル、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリルエーテルもしくは6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリルエーテルの如き、各種の水酸基含有アクリルエーテル類などをはじめ、さらには、上記した各種のビニルエーテル類と、ε-カプロラクトンとの付加反応生成物などである。」

(2) 明細書の第22頁、13行目より第23頁、3行目にかけての記載を、次のように訂正する。

「かかる共重合可能な其の他のモノマー(b-3)の使用量としては、0~17重量%なる範囲内が適切である。

当該水酸基含有不飽和ビニル共重合体(B)を調製するには、公知慣用の種々の共重合反応法を利用し適用することができるが、溶液重

合方法 就中、特許ラジカル重合方法によるのが、最も簡便である。』

以 上

**RESIN COMPOSITION FOR COATING**

**Publication number:** JP3052976 (A)

**Publication date:** 1991-03-07

**Inventor(s):** TANAKA HIROO; OOKA MASATAKA; YOSHIDA SADANORI; OKADA KATSUHIKO

**Applicant(s):** DAINIPPON INK & CHEMICALS

**Classification:**

**- international:** *C08G18/62; C09D175/04; C08G18/00; C09D175/04; (IPC1-7): C08G18/62; C09D175/04*

**- European:**

**Application number:** JP19890187083 19890719

**Priority number(s):** JP19890187083 19890719

**Abstract of JP 3052976 (A)**

**PURPOSE:**To obtain the subject composition, containing a specific hydroxyl group-containing fluorinated copolymer, specific vinyl copolymer without containing fluorine and polyisocyanate compound, excellent in weather and fouling resistance, gloss and processability and useful for coating metal plates for bending, etc. **CONSTITUTION:**The objective composition obtained by blending (A) a hydroxyl group-containing fluorinated copolymer with 5-50wt.% fluorine content with (B) a hydroxyl group-containing vinyl copolymer without containing fluorine composed of 81-98wt.% alkyl acrylate and/or alkyl methacrylate having a 2-4C alkyl group, 2-19wt.% hydroxyl group-containing vinyl monomer and 0-17wt.% other copolymerizable monomers at (30-95)/(70-5) weight ratio (A/B) and (C) a polyisocyanate compound at 0.8-100 equiv. ratio (-OH/-NCO).

---

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide